

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



549278

(43) 国際公開日
2004 年 9 月 23 日 (23.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/081091 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08J 7/00

[JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号
J S R株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002211

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 25 日 (25.02.2004)

(74) 代理人: 白井 重隆 (SHIRAI, Shigetaka); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目2番5号 吉川ビル3階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-067813 2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 禮場 強 (REIBA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 Tokyo (JP). 中沢 和美 (NAKAZAWA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 Tokyo (JP). 森 好弘 (MORI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 Tokyo (JP). 澤田 克敏 (SAWADA, Katsutoshi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 Tokyo (JP). 大嶋 昇 (OSHIMA, Noboru)

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR TREATMENT OF FILM OR SHEET

(54) 発明の名称: フィルムまたはシートの処理方法

(57) Abstract: A film or sheet containing an optionally crosslinked organic polymer which has a high degree of crosslinking and little contains residual solvent can be produced in a short time under a low pressure by bringing a film or sheet containing an organic polymer into contact with superheated steam.

(57) 要約: 有機ポリマーを含むフィルムまたはシートを過熱水蒸気に接触させることにより、短時間、低圧下で架橋度の高い、残留溶媒が少なく、必要に応じて架橋された有機ポリマーを含むフィルムまたはシートを得る。

WO 2004/081091 A1

明細書

フィルムまたはシートの処理方法

5 技術分野

本発明は、有機ポリマーを含むフィルムまたはシートの処理方法に関する。さらに詳しくは、有機ポリマーなどを含むフィルムまたはシートと過熱水蒸気とを接触させて処理することを特徴とするフィルムまたはシートの処理方法に関する。

10 背景技術

液晶表示装置、エレクトロルミネッセンス表示装置あるいはタッチパネルなどの電子機器の高性能化、高密度化あるいは小型化などに伴い、これらに使用される光学用樹脂材料に対して要求される特性、例えば、透明性、複屈折、耐熱性、耐薬品性あるいは寸法安定性などが、従来に比べて厳しくなることが多くなってきた。

- 15 複屈折が小さいフィルムまたはシートの製造方法としては、重合体を溶媒に溶解して得られる溶液を流延して、しかる後、溶媒を乾燥する、いわゆる溶液キャスト法（溶液流延法）が知られているが、寸法安定性を向上させるためにはフィルムまたはシート中に残存する溶媒を1%以下程度まで除去することが求められる。しかしながら、従来の溶液キャスト法で一般的に適用されている乾燥炉を使用した溶媒除去の場合、得られる
- 20 フィルムまたはシート中の残留溶媒量を1%以下程度まで除去するためには、一次・二次乾燥といった多段の乾燥工程あるいは巨大な乾燥炉スペースを必要とし、多大のエネルギーと多大な労力が必要であった。

また、押出成形法などの熔融成形にて作製されたフィルムまたはシートは、通常、残留溶媒量が少ないが、使用する原料によってはフィルムまたはシート中に溶媒が残存することがあり、かかる場合には、同様に残留溶媒量を1%以下程度まで除去することが求められる。

- 5 一方、フィルムまたはシートの耐薬品性を改良する方法として、特定の環状オレフィン系樹脂を含むフィルムまたはシートを架橋させる方法が提案されている。すなわち、加水分解性官能基を有する環状オレフィン系樹脂を含むフィルムまたはシートを水の存在下で架橋する技術として、飽和水蒸気で処理する方法が提案されているが（特開2003-48918号公報）、フィルムまたはシートの残留溶媒を除去する技術としては必ずしも十分とはいえない。また、低い温度で架橋させようとすると、架橋時間が長くなる。
- 10

本発明は、残留溶媒量の少ない寸法安定性に優れた有機ポリマーフィルムまたはシートを得るための処理方法、および耐薬品性に優れた架橋された有機ポリマーフィルムまたはシートを得るための処理方法を提供するものである。

15

発明の開示

- 本発明者らは、上記従来の問題点を解決すべく鋭意検討を進めた結果、有機ポリマーを含むフィルムまたはシートを、過熱水蒸気、好ましくは100～300℃、0.001～0.5MPaAの過熱水蒸気を含むガスに接触させることにより、短時間でフィルムまたはシート中の残留溶媒を除去低減することができ、寸法安定性に優れた有機ポリマーフィルムまたはシートが得られることを見出した。
- 20

さらに、有機ポリマーとして特定の環状オレフィン系重合体中に加水分解性シリル基

を導入し、そのフィルムまたはシートに同処理を施した場合には、残留溶媒量が少なく寸法安定性に優れるだけでなく、架橋が架かった耐薬品性に優れるフィルムまたはシートが短時間で得られることを見出し、本発明の完成に至った。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の内容について詳細に説明する。

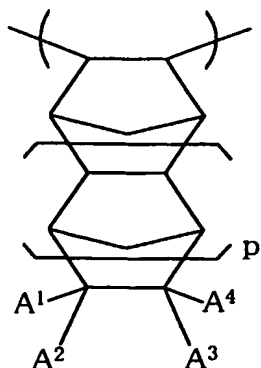
本発明において定義する過熱水蒸気とは、ある圧力のもとで蒸気と液体とが平衡を保ちうるための特定の温度以上に熱せられた水蒸気のことであり、一般的には過熱スチームあるいはスーパーヒートスチームと称することもある。例えば、1気圧で100℃以上に

10 熱せられた水蒸気は過熱水蒸気である。

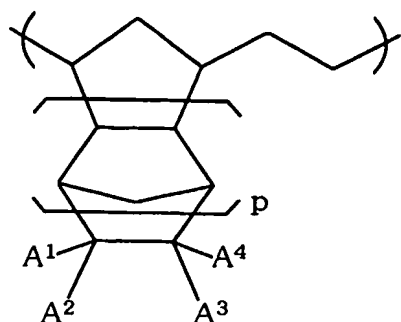
本発明において、有機ポリマーとしては、環状オレフィン系重合体および芳香族系重合体などの高耐熱有機ポリマーを用いることができる。

本発明において使用される環状オレフィン系重合体は、下記式（1－1）で表される構造単位（a）または下記式（1－2）で表される構造単位（b）を全構造単位中に7

15 0～100モル%含むものである。



・ ・ ・ ・ ・ 式（1－1）

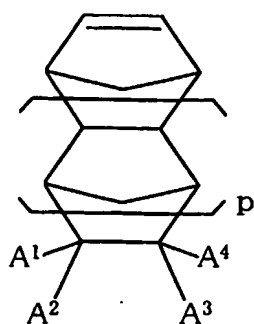


．．．．．式(1-2)

- [式(1-1)および(1-2)中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または炭素数4～15のシクロアルキル基である。また、
- 5 $A^1 \sim A^4$ には、 A^1 と A^2 、 A^1 と A^3 または A^2 と A^4 から形成されるアルキレン基、カルボイミド基、エステル基も含まれる。 p は0～2の整数を示す。]

このような構造単位(a)は、下記式(3)で表される環状オレフィン化合物(以下、「特定の単量体(1)」という。)を付加重合することにより形成される。また、構造単位(b)は、「特定の単量体(1)」を開環重合し、さらに水素化することにより形成さ

10 れる。



．．．．．式(3)

[式(3)中、 $A^1 \sim A^4$ および p は、式(1-1)および(1-2)における定義と同じである。]

式(3)で表される「特定の単量体(1)」の具体例としては、例えば以下の化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-メチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5 5-エチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-プロピルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ブチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ペンチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ヘキシルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

10 5-ヘプチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-オクチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-デシルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ドデシルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5, 6-ジメチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

15 5-メチル、5-エチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-フェニルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-シクロヘキシルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-シクロオクチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-フルオロビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

20 5-クロロービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-メトキシービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-エトキシービスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

N-フェニルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボイミド、
N-シクロヘキシルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボイ
ミド、

5-メトキシカルボニルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

- 5 5-メチルー5-メトキシカルボニルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5、6-ジ (メトキシカルボニル) -ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー8-エン、

3-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー8-エン、

4-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー8-エン、

- 10 5-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー8-エン、
トリシクロ [4. 2. 1. 0^{2, 5}] ノナー7-エン、

3-メチルトリシクロ [4. 2. 1. 0^{2, 5}] ノナー7-エン、

トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカー9-エン、

トリシクロ [8. 2. 1. 0^{2, 9}] トリデカー11-エン、

- 15 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー3-エン、

8-メチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー3-エン、

8-エチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー3-エン、

8-メトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー3-
エン、

- 20 8-エトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー3-
エン、

8-メチルー8-メトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]

ドデカー 3-エン、

などが挙げられ、1種または2種以上用いられる。

また、上記特定の単量体 (1) ではないが、

5-ビニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5 (1-ブテニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5-ビニリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー 3, 8-ジエン、

トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカー 3, 9-ジエン、

トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカー 4, 9-ジエン、

10 トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカー 4, 8-ジエン、

トリシクロ [8. 2. 1. 0^{2, 9}] トリデカー 7, 11-ジエン、

トリシクロ [8. 2. 1. 0^{2, 9}] トリデカー 6, 11-ジエン、

トリシクロ [8. 2. 1. 0^{2, 9}] トリデカー 5, 11-ジエン、

などの環状ジオレフィン系化合物を付加重合または開環重合し、しかる後、側鎖に存在

15 するオレフィン性不飽和結合を水素化することにより、構造単位 (a) または構造単位 (b) とすることができる。

これらの単量体のうち好ましいものは、

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5-メチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

20 5-エチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5-ブチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

20 5-ヘキシルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー-8-エン、
 トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー-3, 8-ジエン、
 トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカー-9-エン、
 である。

5 また、endo体を少なくとも80%以上含有する

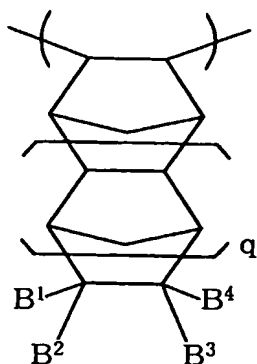
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー-8-エン、
 トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー-3, 8-ジエン、
 トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカー-9-エン、

を用いて付加重合して得られる構造単位 (a) または、開環重合および水素化して得ら
 10 れる構造単位 (b) を全構造単位中に10モル%以上含むことにより、高い靱性の架橋
 されたフィルムまたはシートが得られる。

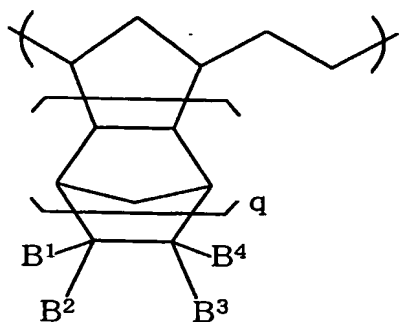
本発明において使用される環状オレフィン系重合体中のA¹~A⁴が水素原子および
 /または炭化水素である構造単位 (a) または構造単位 (b) の割合が、全構造単位中
 70モル%以上、好ましくは90モル%以上であると、該重合体の吸水 (湿) 性が低く
 15 なり、また耐酸性が優れ好ましい。

本発明の構造単位 (a) を含む環状オレフィン系重合体は、下記式 (2-1) で表さ
 れる構造単位 (c) が含まれてもよい。係る構造単位 (c) は、下記式 (4) で表され
 る環状オレフィン (以下、「特定の単量体 (2)」という。) を付加重合することにより形
 成される。

20 また、本発明の構造単位 (b) を含む環状オレフィン系重合体には、下記式 (2-2)
 で表される構造単位 (d) が含まれてもよい。係る構造単位 (d) は、「特定の単量体 (2)」
 を開環重合後、水素化することにより形成される。

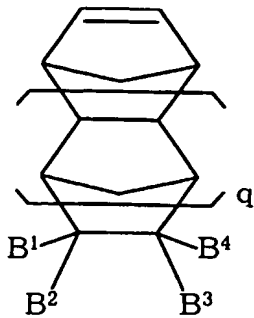


．．．．．式(2-1)



．．．．．式(2-2)

[式(2-1)および(2-2)中、B¹～B⁴はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ
5 ル基、アルコキシカルボニル基、炭素数4～15のシクロアルキル基または加水分解性シリル基であり、B¹～B⁴の少なくとも一つは加水分解性シリル基である。また、B¹～B⁴には、B¹とB³またはB²とB⁴から形成されるアルキレン基も含まれる。qは0～2の整数を示す。]



・ ・ ・ ・ ・ 式 (4)

[式 (4) 中、 $B^1 \sim B^4$ および q は、式 (2-1) および (2-2) における定義と同じである。]

式 (4) で表される「特定の単量体 (2)」の具体例としては、例えば以下の化合物が

5 挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

5-トリメトキシシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ジメトキシクロロシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-メトキシクロロメチルシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ジメトキシクロロシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

10 5-メトキシヒドリドメチルシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ジメトキシヒドリドシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-メトキシジメチルシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-トリエトキシシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ジエトキシクロロシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

15 5-エトキシクロロメチルシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-ジエトキシヒドリドシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-エトキシジメチルシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-エトキシジエチルシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

- 5-プロポキシジメチルシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-トリプロポキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-トリフェノキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-トリメトキシシリルメチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5 5-ジメチルクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-メチルジクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-トリクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-ジエチルクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-エチルジクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 10 5-(2-トリメトキシシリル) エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-(2-ジメトキシクロロシリル) エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-(1-トリメトキシシリル) エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-(2-トリメトキシシリル) プロピル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 15 5-(1-トリメトキシシリル) プロピル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-トリエトキシシリルエチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-ジメトキシメチルシリルメチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-トリメトキシプロピルシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-メチル-5-(3-トリエトキシシリル) プロポキシカルボニル-ビシクロ [2.
 20 2. 1] ヘプター-2-エン、
 8-トリエトキシシリル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー-3-エン、

- 8-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-
3-エン、
- 5- [1'-メチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-ビシクロ [2.
2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5 5- [1'-メチル-3', 3', 4', 4'-テトラフェニル-2', 5'-ジオキサー-
1'-シラシクロペンチル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-メチル-3', 3', 4', 4'-テトラメチル-2', 5'-ジオキサー-1'-
シラシクロペンチル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-フェニル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-ビシクロ
10 [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-エチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-ビシクロ [2.
2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1', 3'-ジメチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-ビ
シクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 15 5- [1'-メチル-3', 4'-ジメチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロ
ペンチル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル]-ビシクロ [2.
2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-エチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル]-ビシクロ [2.
20 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1', 3'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル]-ビ
シクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

- 5- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロ
ヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロ
ヘキシル] メチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5 5- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロ
ヘキシル] エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-フェニル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシク
ロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-メチル-4' -フェニル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシ
10 ル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-メチル-4' -スピロ-シクロヘキシル-2', 6'-ジオキサー-1'-シ
ラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-メチル-4' -エチル-4' -ブチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラ
シクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 15 5- [1'-メチル-3', 3'-ジメチル-5' メチレン-2', 6'-ジオキサー-1'
-シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-フェニル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] -ビシクロ
[2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-メチル-3' -フェニル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシ
20 ル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロ
ヘキシル] -7-オキサー-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル]-7-オキサ
-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-メチル-2', 7'-ジオキサー1'-シラシクロヘプチル]-ビシクロ [2.
2. 1] ヘプター2-エン、

5 8- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロ
ヘキシル]-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}1^{7, 10}] ドデカー3-エン、

8- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル]-テトラシク
ロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}1^{7, 10}] ドデカー3-エン、

などが挙げられる。これらの「特定の単量体 (2)」は、1種または2種以上を組み合わせ

10 せて用いることができる。

本発明の環状オレフィン系付加型重合体に含まれる構造単位 (c) の割合は、全構造
単位中、0. 5~30モル%、好ましくは1~20モル%、さらに好ましくは2~10
モル%である。なお、構造単位 (c) の配列は、環状オレフィン系重合体中にランダム
状、ブロック状など制限はないが、好ましくはランダム状である。

15 上記構造単位 (c) の割合が0. 5モル%未満の場合は、加水分解して生成するシロ
キサン結合による架橋の密度が小さく、本発明の処理後得られるフィルムまたはシート
の耐薬品性や寸法安定性が不十分になる場合がある。一方、その割合が30モル%を超
えると、シロキサン結合による架橋の密度が高すぎ、処理されたフィルムまたはシート
が割れやすく靱性のないものとなる場合がある。

20 本発明の環状オレフィン系付加型重合体には、さらに、「特定の α -オレフィン化合
物」や「特定の共役ジエン」を付加重合、および必要に応じて水素化して得られる構造
単位 (e) を導入することができる。

このような「特定の α -オレフィン化合物」の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、トリメチルシリルエチレン、トリエチルシリルエチレン、スチレンなどが挙げられるが、好ましくはエチレンである。

「特定の共役ジエン化合物」の具体例として1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエンなどが挙げられるが、好ましくは1, 3-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエンである。

これらの化合物は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

「特定の α -オレフィン化合物」に由来する繰り返し単位(e)を重合体に導入することにより、本発明の環状オレフィン系付加型重合体のガラス転移温度を制御することができる。本発明の環状オレフィン系重合体に含まれる繰り返し単位(e)の割合は、環状オレフィン系重合体の全構造単位中、通常、0~25モル%、好ましくは0~20モル%である。なお、繰り返し単位(e)の割合が25モル%を超えると、本発明の環状オレフィン系重合体のガラス転移温度が130℃以下と低くなり、耐熱性が低下することがあり好ましくない。

本発明の環状オレフィン系付加型重合体の分子量は、ポリスチレン換算で、通常、数平均分子量が10,000~300,000、重量平均分子量が20,000~700,000、好ましくは数平均分子量が20,000~200,000、重量平均分子量が50,000~500,000、さらに好ましくは数平均分子量が50,000~150,000、重量平均分子量が100,000~300,000である。数平均分子量10,000未満、重量平均分子量が20,000未満の場合には、フィルムまたはシートとしたときに靱性に劣り、割れやすいものとなることがある。一方、数平均分子量が300,000を超え、重量平均分子量が700,000を超えると、溶液粘度が高

くなり、溶液キャスト法による製膜の作業性や得られたフィルムまたはシートの表面平滑性などが悪くなることがある。

また、本発明の環状オレフィン系付加型重合体のガラス転移温度は、100～450℃、好ましくは150～400℃である。該重合体のガラス転移温度が100℃未満の場合
5 は、過熱水蒸気に接触させた際に変形することがあり、本発明の方法による架橋反応および残留溶媒の除去が困難となることがある。一方、450℃を超えると、得られるフィルムまたはシートの靱性がなく割れやすいものとなることがある。

本発明の環状オレフィン系付加型重合体は、「特定の単量体(1)」を主として用い、架橋形成のために「特定の単量体(2)」を用い、さらに必要に応じてガラス転移温度の
10 制御のために「特定の α -オレフィン化合物」または「特定の共役ジエン化合物」を用いて製造される。

以下、その製造法について説明する。

構造単位(a)または構造単位(c)を形成する付加型の重合触媒としては、下記[1]、[2]、[3]に挙げられるパラジウム、ニッケル、コバルト、チタンおよびジルコニウムなどの単一錯体触媒や多成分系触媒が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるもの
15 ではない。

[1] Pd、Niなどの単一錯体触媒

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{PhCN})_4][\text{SbF}_6]$ 、

$[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Pd}(\text{cycloocta},5\text{-diene})][\text{PF}_6]$ 、

20 $[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta},5\text{-diene})][\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4]$ 、

$[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta},5\text{-diene})][\text{PF}_6]$ 、

$[(\eta^3\text{-allyl})\text{Ni}(\text{cycloocta},5\text{-diene})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、

$[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta}, 5\text{-diene})][\text{SbF}_6]$ 、
 Toluene $\cdot\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 、Benzene $\cdot\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 、Mesitylene $\cdot\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 、Ethylene $\cdot\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
 などが挙げられる。

[2] σ または σ 、 π 結合を有するパラジウム錯体と有機アルミニウムまたは超強酸
 5 塩の組み合わせによる多成分系触媒

・ジ- μ -クロロ-ビス (6-メトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン-endo-
 -5 σ , 2 π) Pd と、メチルアルモキサシ (MAO と略す)、 AgSbF_6 、 AgBF_4 、から選ば
 れた化合物との組み合わせ、

・ $[(\eta^3\text{-アリル})\text{PdCl}]_2$ と AgSbF_6 または AgBF_4 、との組み合わせ、

10 ・ $[(1, 5\text{-COD})\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ と PPh_3 と $\text{NaB} [3, 5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ との組み合わせ、
 などの組み合わせが挙げられる。

[3] 以下に示した、1) ニッケル化合物、パラジウム化合物、コバルト化合物、チ
 タン化合物またはジルコニウム化合物から選ばれた遷移金属化合物、2) 超強酸、ルイ
 ス酸およびイオン性ホウ素化合物から選ばれた化合物、または 3) 有機アルミニウム化

15 合物、を含む多成分系触媒

1) 遷移金属化合物

1) - 1 ニッケル化合物、パラジウム化合物、コバルト化合物：

・ニッケル、パラジウムまたはコバルトの有機カルボン酸塩、有機亜リン酸塩、有機リ
 ン酸塩、有機スルホン酸塩、 β -ジケトン化合物などから選ばれた化合物。

20 例えば、2-エチルヘキサノ酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、
 オレイン酸ニッケル、ドデカン酸ニッケル、ドデカン酸コバルト、ネオドデカン酸コバル
 ト、ドデシルベンゼンスルホン酸ニッケル、ビス (アセチルアセトナート) ニッケル、

ビス (エチルアセトアセテート) ニッケル、2-エチルヘキサン酸パラジウム、ナフテン酸パラジウム、ビス (アセチルアセトナート) パラジウム、ジブチル亜リン酸パラジウムなど。

・上記のニッケル、パラジウムの有機カルボン酸塩を六フッ化アンチモン酸、四フッ化

5 ホウ素酸、トリフルオロ酢酸、六フッ化アセトンなどの超強酸で変性した化合物、

・ニッケルのジエンもしくはトリエン配位錯体。例えば、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、[(η^3 -クロチル) (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル] ヘキサフルオロホスフェート、およびそのテトラフルオロボレート、テトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル)] ボレート錯体、(1, 5, 9-シクロドデカトリエン)

10 ニッケル、ビス (ノルボルナジエン) ニッケル、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケルなどのニッケル錯体など。

・ニッケルにP、N、Oなどの原子を有する配位子が配位した錯体。例えば、ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケルジクロライド、ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケルジブロマイド、ビス [N- (3-t-ブチルサリシリデン) フェニルアミネート]

15 ニッケル、Ni [PhC (O) CH] (Ph)、Ni (OC (C₆H₄) PPh) (H) (PCy₃)、Ni [OC (O) (C₆H₄) P] (H) (PPh₃)、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケルとPhC (O) CH=PPh₃との反応物、[2, 6-(i-Pr)₂C₆H₃N=CHC₆H₃(O) (Anth)] (Ph) (PPh₃)Niなどのニッケル錯体。

(ここで、Anthは9-anthracenyl、Phはphenyl、Cyはcyclohexylの略称である。)

20 c l o h e x y l の略称である。)

などが挙げられる。

1) -2 チタン化合物、ジルコニウム化合物:

$[t\text{-BuNSiMe}(\text{Me}_4\text{Cp})]\text{TiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{O-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{TiCl}$ 、 $(\text{Me}_4\text{Cp})\text{TiCl}_3$ 、 $(\text{Me}_4\text{Cp})\text{Ti}(\text{OBu})_3$ 、 $[t\text{-BuNSiMeFlu}]\text{TiMe}_2$ 、 $[t\text{-BuNSiMeFlu}]\text{TiCl}_2$ 、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Ind})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ 、 $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 、
 5 $i\text{Pr}(3\text{-tert-But-Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ 、 $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、 Cp_2ZrCl_2 、[ここで、CpはCyclopentadiene、IndはIndenyl、FluはFluorenylの略称である。]

などが挙げられる。

10 2) 超強酸、ルイス酸化合物およびイオン性ホウ素化合物から選ばれた化合物

超強酸としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロ砒酸、トリフルオロ酢酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、
 テトラフルオロホウ酸、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸、テトラキス[3,
 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸、p-トルエンスルホン酸、ペンタ
 15 フルオロプロピオン酸などが挙げられる。

ルイス酸化合物としては、例えば、三フッ化ホウ素とエーテル、アミン、フェノール
 などとの錯体、三フッ化アルミニウムのエーテル、アミン、フェノールなどの錯体、ト
 リス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)
 フェニル]ボラン、などのホウ素化合物、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、
 20 エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスクロライド、ジエチルア
 ルミニウムフロライド、トリ(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムなどのアルミニ
 ウム化合物、ヘキサフルオロアセトン、ヘキサクロロアセトン、クロラニル、ヘキサフ

ルオロメチルエチルケトン

などのルイス酸性を示す有機ハロゲン化合物、その他、四塩化チタン、ペンタフルオロアンチモンなどのルイス酸性を示す化合物などが挙げられる。

- イオン性ホウ素化合物としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス [3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル] ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジフェニルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス [3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル] ボレートなどが挙げられる。

3) 有機アルミニウム化合物

- 例えば、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウム化合物およびハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、または上記アルキルアルモキサン化合物と上記アルキルアルミニウム化合物との混合物などが好適に使用される。

これら単一錯体触媒または多成分系触媒の成分は、以下の範囲の使用量で用いられる。

ニッケル化合物、パラジウム化合物、コバルト化合物、チタニウム化合物およびジルコニウム化合物などの遷移金属化合物は単量体 1 モルに対して 0.02～100 ミリモル原子、有機アルミニウム化合物は遷移金属化合物 1 モル原子に対して 1～5,000 モル、また超強酸、ルイス酸、イオン性ホウ素化合物は遷移金属化合物の 1 モル原子に対して 0～100 モルである。

本発明の環状オレフィン系付加型重合体は、上記成分からなる単一錯体触媒または多成分系触媒を用い、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などから、1 種または 2 種以上選ばれた溶媒中で、-20～120℃の温度範囲で重合を行うことにより得られる。

一方、本発明の水素化された環状オレフィン系開環重合体は、構造単位 (b) を含み、
15 「特定の単量体 (1)」を開環重合させた後にさらに水素化することにより製造される。

また、上記環状オレフィン系開環重合体が、構造単位 (b) および構造単位 (d) を含む場合は、「特定の単量体 (1)」と「特定の単量体 (2)」を開環重合させた後にさらに水素化することにより製造される。

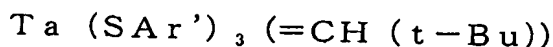
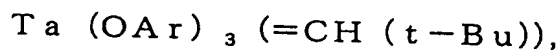
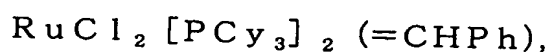
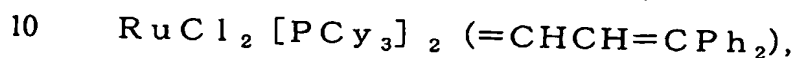
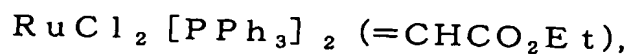
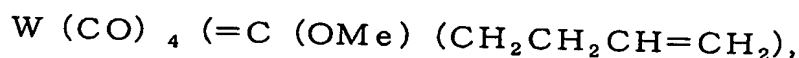
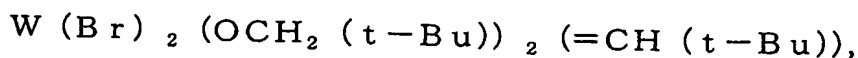
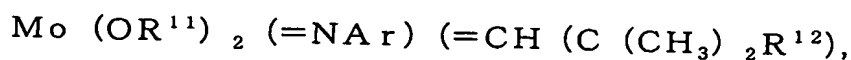
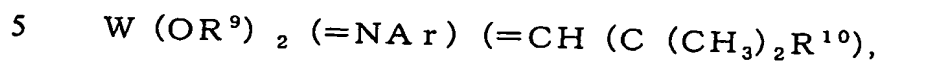
本発明の構造単位 (b) および構造単位 (d) を含む水素化された環状オレフィン系
20 開環重合体に含まれる構造単位 (d) の割合は、全構造単位中、0.5～30 モル%、好ましくは 1～20 モル%、さらに好ましくは 2～10 モル%である。

開環重合に用いる重合触媒としては、以下に示すような 1) 単成分系触媒または 2)

多成分系触媒が用いられる。

1) 単成分系触媒としては、

ビスシクロペンタジエニル-3, 3-ジメチルチタナシクロブタン、ビスシクロペン
タジエニル-3-t-ブチルチタナシクロブタンや、



[ここで、 $R^9 \sim R^{12}$ は炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基であり、 Ar および

15 Ar' は芳香族置換基を表す。]などの化合物を挙げることができる。

2) 多成分系触媒としては、(C-1) タングステン、モリブデン、レニウム、チタン、
ハフニウムの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(C-2) 周期律表IA、IIA、
IIB、IIIA、IVAあるいはIVB族元素の化合物で金属-炭素結合、または金
属-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種とを組み合わせるものが好

20 適に使用され、必要に応じて、(C-3) 添加剤(活性向上剤)をさらに組み合わせたも
のであってもよい。

(C-1) 成分として適当なタングステン、モリブデン、レニウム、チタン、ハフニ

ウムの化合物としては、これらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシド、フェノキシド、カルボン酸塩、 β -ジケトン化合物、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、シクロペンタジエニル錯体、インデニル錯体、ヒドリド錯体、およびそれらの誘導体、あるいはこれらの2種以上の組み合わせで5 使用されるが、タングステンおよびモリブデンの化合物は、特にアルコキシド、フェノキシド、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物が高い重合活性を示すことから好ましく使用される。

(C-1) 成分の具体的な例としては、 WCl_6 、 WCl_5 、 WCl_4 、 WBr_6 、 WBr_4 、 $WOCl_4$ 、 $WOBr_4$ 、 $W(OC_6H_5)_6$ 、 $WCl_4(OCH_2CH_2Cl)_2$ 、 $WCl_2(OC_6H_5)_4$ 、 $WOCl_2[OC_6H_3-2,6-(i-Pr)_2]_2$ 、 $WO(OC_6H_3-2,6-Me_2)_4$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_3$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $Mo(CO)_5(C_5H_5N)$ 、 $WCl_6 \cdot (C_5H_5N)$ 、 $ReOCl_3$ 、 $Re(CO)_5Cl$ 、 $TiCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ 、 $(\eta^5-C_9H_7)_2TiCl_2$ などが挙げられる。これらは、1種で、あるいは2種以上を組み合わせ15 て用いることができる。

(C-2) 成分の具体例として、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウムなどの有機リチウム類、シクロペンタジエニルナトリウムなどの有機ナトリウム類、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ハロゲン化エチルマグネシウム、ハロゲン化ブチルマグネシウムなどの有機マグネシウム類、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、水素化ジアルキルアルミニウム、アルキルアルミノキサンなどの有20

機アルミニウム類、ジアルキル亜鉛などの有機亜鉛類、テトラアルキルスズ、テトラフェニルスズなどの有機スズ類、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムなどの金属水素化物類などを使用することができる。(C-2)成分は、(C-1)成分に対し、金属原子に換算したモル比で好ましくは1~100倍、より好ましくは2~30倍の範囲で用いられる。

(C-3)成分の活性向上剤は、開環重合の活性をより向上させるために必要に応じて用いられ、具体例としては、水、酸素、アセトアルデヒド、アセトアルデヒドジエチルアセタール、エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、N-ニトロソジメチルアニリン、テトラブチルアンモニウムクロライド、N-ニトロソジフェニルアミン、三臭化アルミニウムなどを挙げることができる。添加量について特に制限はなく、種類により添加量は異なるが、(C-1)成分に対して、モル比で、0.005倍~10倍の範囲で用いられ、好ましくは0.01~2倍の範囲で用いられる。

開環重合反応の溶媒としては、ペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ブタン、2-メチルブタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、ニトロメタンなどの極性溶媒から1種または2種以上選ばれて用いられる。また、溶媒の使用量は単量体に対し、重量で1~20倍の範囲であることが望ましい。

開環重合の方法として、窒素、またはアルゴン雰囲気下で反応容器に溶媒と「特定の単量体(1)」と「特定の単量体(2)」からなる単量体成分と、必要に応じてエチレン、

プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィンやビニルエーテル、チオビニルエーテル、酢酸ビニルなどから選ばれた分子量調節剤を仕込み、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度に重合系を設定する。次に、上記触媒成分を添加して $-20^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲で重合を行う。

- 5 触媒成分の添加量は、遷移金属原子1グラム原子当たりで単量体成分の合計が100～100,000モルとなるような範囲にあることが好ましい。これらの重合操作はバッチ式でも連続式でも行うことができる。

また、「特定の単量体(1)」または「特定の単量体(2)」のいずれかを先に重合し、他を重合操作中に反応容器へと段階的あるいは連続的に導入するなどの方法で、傾斜またはブロック状に組成分布のある重合体を得ることもできる。

- 重合の停止は、水、アルコール、有機酸、炭酸ガス、アルデヒド化合物、ケトン化合物などから選ばれた化合物により行われる。必要なら重合反応混合物からの重合触媒残さの分離・除去を行ってよく、公知の方法を適宜用いてよい。例えば、重合反応混合物へと塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸や、マレイン酸、フマル酸などの有機酸を添加し、
- 15 水やアルコールの溶液で洗浄する方法などが挙げられる。また、触媒残さは珪藻土、アルミナ、シリカ、活性炭などの吸着剤を用いての吸着や、フィルターなどによるろ過操作によって除去することもできる。重合体は、重合体溶液をメタノール、エタノール、イソプロパノールなどから選ばれたアルコールやその他の貧溶媒中にて凝固し、減圧および/または加熱乾燥することにより得られる。この工程で、重合体溶液に残存する未
- 20 反応モノマーも除去される。

分子中のオレフィン性不飽和結合を水素添加するための水素化反応には、重合後の開環重合体溶液をそのまま用いてもよいし、触媒残さや残単量体を除去した重合体の溶液

を用いてもよい。

水素化反応は、水素圧 1.0～15 MPa の範囲、温度 50～200℃ の範囲で行われる。水素化触媒としては、不均一系のシリカ、アルミナ、ゼオライト、ケイソウ土、

マグネシア、カーボン、炭酸カルシウムなどから選ばれた担体にパラジウム、白金、プ

5 ラチナ、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、ニッケルから選ばれた金属が担持された

不均一触媒、あるいはオクタン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ナフテン酸ニッ

ケル／トリエチルアルミニウム、オクタン酸コバルト／トリエチルアルミウム、オク

タン酸コバルト／n-ブチルリチウム、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロライ

ド／ジエチルアルミニウムクロライド、酢酸パラジウム／トリエチルアルミニウム、ト

10 リス（トリフェニルホスフィン）クロロロジウム、トリス（トリフェニルホスフィン）

ヒドリド・カルボニル・クロロ・ルテニウム、トリス（トリトリルホスフィン）ヒドリ

ド・カルボニル・クロロ・ルテニウム、トリス（トリキシリルホスフィン）ヒドリド・

カルボニル・クロロ・ルテニウム、トリス（トリシクロヘキシルホスフィン）ヒドリド・

カルボニル・クロロルテニウム、トリス（トリフェニルホスフィン）ジヒドロ・カルボ

15 ニル・ルテニウム、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロルテニウムなどの均一系

触媒が好適に用いられる。

水素化触媒は、通常、開環重合体に対し、遷移金属原子換算で 10～1,000 ppm の範囲で使用される。

水素添加された開環重合体は、分子中のオレフィン性不飽和結合の水素化率が高いほ

20 ど優れた熱安定性を有するものとなる。その結果、脱溶媒工程、ペレット化工程、製品

の成形加工工程などにおいて、加熱による熱劣化や酸素による劣化などを低減すること

ができる。

水素化率は、通常、95%以上、好ましくは99%以上、さらに好ましくは99.5%以上である。水素化率が95%未満の場合には、耐熱劣化性が不十分になる場合がある。

なお、本発明でいう水素化とは、分子内のオレフィン性不飽和結合に対する水素化であり、分子内に芳香族基が存在する場合、かかる芳香族基の水素化は含まない。かかる芳香族基が水素化されずに残存した方が、光学特性や耐熱性の点で有利な場合もある。

本発明の水素化された環状オレフィン系開環重合体の分子量の範囲は、環状オレフィン系付加型重合体と同様である。また、そのガラス転移温度は、100～300℃、好ましくは150～250℃である。該重合体のガラス転移温度が100℃未満の場合は過熱水蒸気に接触させた際に変形することがあり、本発明の方法による架橋反応および残留溶媒の除去が困難となることがある。一方、300℃を超えると、得られるフィルムまたはシートの靱性がなく割れやすいものとなることがある。

一方、本発明で使用するのことができる芳香族系重合体としては、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエステル、芳香族ポリスルホン、ポリフェニレンなどを挙げることができる。

これらの芳香族重合体は、スルホン酸基などを有していてもよい。

本発明において、過熱水蒸気を含むガス組成物と接触させるためのフィルムまたはシートは、熔融押出法、インフレーション法あるいは溶液キャスト法などの公知の方法で製造されるが、表面性に優れ光学歪みが小さいので溶液キャスト法により製造されたものが好ましい。

溶液キャスト法の一般的な工程としては、まず、有機ポリマーおよび溶剤、必要に応じて酸化防止剤あるいはレベリング剤などの添加剤や配合剤を含む有機ポリマー

溶液組成物（以下、「キャストイング用組成物」という。）を調製し、しかる後、金属ベルト、金属ドラムあるいはプラスチックフィルムなどの支持体上にキャストイング用組成物を流延して乾燥し、その後支持体を剥離し、必要に応じてさらに乾燥する一連の工程が例示できるが、本発明はこの例示に限定されるものではない。なお、キャストイング用組成物の流延方法（製膜するための塗布方法）は特に限定されるものではなく、はけやブラシを用いた塗布、スプレーによる吹き付け、スクリーン印刷法、フローコーティング法、ダイコーターなどのコーターを用いて塗布する方法、スピコート法あるいはディッピング法など公知の方法を適用できる。

本発明において、有機ポリマーのフィルムまたはシートを溶液キャスト法により製造するために用いる溶媒としては、該有機ポリマーが溶解し均一相を形成するもの（以下、「良溶媒」ともいう。）であれば特に制限はないが、好ましくは25℃において固形分濃度が10～30重量%でも均一に溶解できるものである。

沸点の低い溶媒は、フィルムまたはシートを形成する際、乾燥しやすいが、溶媒の揮発が速すぎ、表面のムラができやすい。一方、沸点の高い溶媒は、乾燥しにくいがフィルムまたはシートの表面のムラはできにくい。このため、沸点の異なる溶媒2種以上からなる混合溶媒を用いてもよい。

また、該有機ポリマーが析出しない範囲内で、該有機ポリマーを溶解しない溶媒（以下、「貧溶媒」ともいう。）を良溶媒に添加してもよい。

該重合体の「良溶媒」、「貧溶媒」は、構造単位、特に構造単位（a）の種類により異なる。

上記良・貧溶媒としては、例えば、シクロペンタン、シクロペンテン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロ

ヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、エタノール、イソプロピルアルコールブタノールなどのアルコール、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステルなどが挙げられ、本発明の有機ポリマーの溶解性により、良溶媒もしくは貧溶媒として使用する。

本発明のキャスト用組成物における有機ポリマーの濃度は、5～60重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは15～30重量%である。該重合体の濃度が薄いとフィルムまたはシートの厚さの調整が困難であり、一方、濃度が濃すぎると粘度が高くなり、溶液キャスト法による製膜の作業性や得られたフィルムまたはシートの表面性などが悪くなることがある。

本発明における有機ポリマー溶液の組成物には、所望により、他の樹脂やフェノール系やリン系の酸化防止剤、紫外線防止剤、Si、Ti、Al、Zrなどの酸化物、アルコキシド化合物、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライトなどの層状粘土鉱物などを配合することができる。また、コート層の表面粗さを小さくするためにはフッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコーン系レベリング剤などを用いることができる。これらレベリング剤の添加量は、溶媒と相溶性が良いものが好ましく、キャスト組成物中の添加量は1～50,000ppmの範囲である。

一般的に、フィルムまたはシートを乾燥する方法としては、多段階に乾燥温度を20～50℃の低温から50～150℃の高温に昇温する方法が適用されるが、この方法で

は残留溶媒量を1重量%以下にまで低減させるには長時間かかり、フィルムまたはシートが劣化する場合がある。

本発明においては、一次乾燥したフィルムまたはシートを支持体から剥離した後、そのフィルムまたはシートを過熱水蒸気を含むガスに接触して残留溶媒量を5重量%以下、
5 好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下まで低減できる。フィルムまたはシート中の残留溶媒量を、1重量%以下まで低減することで、フィルムまたはシートの二次乾燥工程を省略することも可能である。

このようにして得られたフィルムまたはシートの膜厚は、1～1,000 μ m、好ましくは10～250 μ mである。1 μ m未満では、強度が弱く実用に耐えない。一方、
10 1,000 μ mを超えると、残留溶媒の除去が困難となる場合がある。

本発明において、有機ポリマーに加水分解性シリル基が含まれる場合はそれらが加水分解してシロキサン結合を形成し分子間もしくは分子内架橋するため、耐薬品性および寸法安定性に優れた線膨張率が小さい有機ポリマー系フィルムまたはシートが得られる。

以下に、処理するための具体的方法を例示する。

15 本発明において有機ポリマーが加水分解性シリル基を有する場合は、それらが加水分解してシロキサン結合を形成するための反応を速やかに進行させ、また、強固な架橋構造を得るために、酸もしくは処理温度において酸を発生させる化合物を併用することが好ましい。係る化合物の具体例としては、下記のa)、b)、c)、d)群に属する化合物を挙げることができるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

20 a) 塩酸やリン酸などの無機酸、酢酸やシュウ酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸。

b) トリアルキル亜リンエステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リ

ン酸エステル、モノアルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステルなどの亜リン酸エステルで、水蒸気の存在下、50～300℃に加熱することで加水分解し、酸を発生する化合物。

- 5 c) 有機カルボン酸の第2級または第3級アルコールのエステル、有機カルボン酸のヘミアセタールエステル、有機カルボン酸のトリアルキルシリルエステル、p-トルエンスルホン酸のアルキル、シクロアルキル、アリールエステルなどで、水蒸気の存在下、50～300℃に加熱することで加水分解し、酸を発生する化合物。

これらa)、b)、c)群の化合物は、キャストリング用組成物に予め配合されていてフィルムまたはシート中に含有される。

- 10 なお、係る化合物をキャストリング用組成物に予め配合する場合、a)群の酸を用いるとキャストリング用組成物中で架橋反応が進行してゲル化することがあるので、b)またはc)群の化合物を用いることが好ましく、特にb)群の化合物は少量で有効なので好ましい。

- 15 これらa)、b)、c)群の化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記b)またはc)群の化合物をフィルムまたはシートに含有させる場合、本発明の有機ポリマー100重量部当たり、0.0001～5.0重量部、好ましくは0.001～2.0重量部の範囲でキャストリング用組成物に配合する。

- 20 さらに、スズ、アルミニウム、亜鉛、チタニウム、アンチモンなどの金属酸化物、アルコキサイド化合物、フェノキサイド化合物、 β -ジケトン化合物、アルキル化合物、ハロゲン化合物、有機酸塩化合物、リン酸塩化合物、亜リン酸塩化合物から選ばれた化合物をキャストリング用組成物に配合しフィルムまたはシートに含有させておくことも、

架橋反応速度や架橋構造の点では有効である。ただし、これら化合物をキャストイング用組成物に配合すると、キャストイング用組成物中で架橋反応が進行してゲル化することがあるので、キャストイング用組成物のポットライフの管理が必須となる。

- また、流延法以外の方法、例えば溶融押出法などにより得られた、残留溶媒量を含む
- 5 フィルムまたはシートを、過熱水蒸気を含むガス組成物と接触させることで残留溶媒量を除去でき、必要に応じて架橋体とすることもできる。特に、ガラス転移温度が150℃以上の有機ポリマーのフィルムまたはシートには有効な処理方法である。

- 本発明において、100～300℃の過熱水蒸気を含むガス（組成物）を得るための手段は特に限定されるものではないが、操作圧力が高くなるほど、または真空度が高くなるほど設備が大掛かりになりコスト的な問題が生じるので、0.001～0.5MPa、好ましくは0.05～0.2MPaの範囲の圧力でガス組成物を100～300℃
- 10 に加温することが好ましい。過熱水蒸気を含むガスの温度が100℃未満では、温度が低すぎるため残溶剤の除去効率が悪い。一方、300℃を超えると、フィルムまたはシートが熱劣化する場合がある。また、過熱水蒸気を含むガスの圧力が0.001MPa
- 15 未満あるいは、0.5MPaを超えると、処理設備が高額になり好ましくない。当該ガス温度は、好ましくは100～300℃、さらに好ましくは110～250℃、また、圧力は、好ましくは0.01～0.5MPa、さらに好ましくは0.05～0.2MPaである。また、過熱水蒸気を含むガス中の過熱水蒸気量の割合は10モル%以上、好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上である。
- 20 過熱水蒸気以外のガスとしては、フィルムまたはシートの特性を損なうことがなければ、特に限定されないが、窒素、アルゴンガスなど危険性の低いガスが好ましい。また、残留溶媒を低減させる目的で、残留している溶媒と親和性のあるガスを、10モル%以

下添加することもできる。

残留している溶媒と親和性のあるガスは、使用する溶媒によるが、

- a) メタノール、エタノール、プロピルアルコール、などのアルコール類
- b) アセトンなどのケトン類
- 5 c) メチルエーテル、エチルエーテル、ジメチルエーテルなどのエーテル類
- d) 塩化メチレン、などのハロゲン化炭化水素

などの蒸気が挙げられる。

- 本発明において、フィルムまたはシートを処理するために接触させるガス組成物の温度としては、通常、100～300℃、好ましくは110～250℃であるが、フィルムまたはシートに含まれる有機ポリマーの処理前のガラス転移温度（T_g）と同等もしくは低いことが好ましい。フィルムまたはシートに含まれる有機ポリマーの処理前のガラス転移温度（T_g）よりも高い温度で接触させると、フィルムまたはシートに変形が生じたり表面性が悪化したりすることがある。
- 10

- 上記高温のガス組成物とフィルムまたはシートを接触させる方法としては、特に限定されるものではなく、上記高温のガス組成物が満たされた空間に、フィルムまたはシートを通過させる。また、接触させる時間は、処理前のフィルムまたはシートに含有される添加物および残留溶媒量、処理温度により異なるが、通常、0.5分～10時間である。さらに、係る接触はバッチ式で実施してもよく、連続式で実施してもよい。
- 15

- 本発明においては、上記高温のガス組成物接触処理実施後、処理されたフィルムまたはシートを洗浄し乾燥してもよい。洗浄するにあたっては、通常、精製水もしくはメタノール、エタノールなどの炭素数1～3の精製されたアルコール、あるいはこれらの混合溶媒を用いることが多いが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- 20

実施例

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限を受けるものではない。

- 5 なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量基準である。

また、環状オレフィン系重合体の分子量、ガラス転移温度、残溶媒量、膨潤度、線膨張率は、下記の方法で測定した。

(1) 分子量

- 10 ウォーターズ(WATERS)社製150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置で東ソー(株)製Hタイプカラムを用い、 α -ジクロロベンゼンを溶媒として120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

(2) ガラス転移温度

ガラス転移温度は動的粘弾性で測定される $\tan \delta$ (貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' との比 $\tan \delta = E'' / E'$) の温度分散のピーク温度で測定した。

- 15 動的粘弾性の測定はレオバイブロンDDV-01FP (オリエンテック製) を用い、測定周波数が10Hz、昇温速度が4℃/分、加振モードが単一波形、加振振幅が2.5 μm のものを用いて $\tan \delta$ のピーク温度を測定した。

(3) 残溶媒量分析

- 20 トルエン以外の残留溶媒量を測定する場合、1gのフィルムをトルエン20mlに溶解または膨潤させて、フィルム中の残留溶媒を抽出し、ガスクロマトグラフィー装置HP-5890 (ヒューレット・パッカード社製) にカラムとしてPoraplotQ (ヒューレット・パッカード社製) 装着して残留溶媒量を測定した。またフィルム中の残留トルエ

ン量を測定する場合には、1 g のフィルムをシクロヘキサン 20 ml に溶解または膨潤させて、前記同手法で測定、定量した。残留トルエン量を測定する場合は、1 g のフィルムをアセトン 20 ml に溶解または膨潤させて、フィルム中の残留トルエンを抽出し、同装置を用いて残留トルエン量を測定した。

5 (4) 膨潤度

縦 4 cm、横 4 cm のフィルムを架橋前のフィルムが溶解する溶媒に 3 時間、25℃にて浸漬して、浸漬前後のフィルムの重量を測定して、下記式から求めた。

$$\text{膨潤度 (\%)} = (\text{浸漬後の重量} / \text{浸漬前の重量}) \times 100$$

(5) 線膨張率の測定法

10 TMA (Thermal Mechanical Analysis) SS 6100 (セイコーインスツルメント社製) を用い、試験形状として、膜厚 150 μm、縦 10 mm、横 10 mm にしたフィルム片を直立、固定し、プローブにより、1 g 重の荷重をかけた。

フィルムの熱履歴を除去するため、室温から 200℃まで 5℃/min. で一旦昇温した後、再度、室温から 5℃/min. で昇温し、50℃～150℃でのフィルム片の伸び
15 の傾きから線膨張率を求めた。

参考例 1 (未処理フィルム A の作製)

単量体としてビスクロ [2, 2, 1] ヘプター 2-エン 750 ミリモル (70.5 g)、endo 含有量が 95% のトリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカー 8-エン 475 ミリモル (63.6 g)、5-トリエトキシシリル-ビスクロ [2, 2, 1] ヘプター
20 2-エン 25 ミリモル (6.4 g) を溶媒としてシクロヘキサン 562 g、塩化メチレン 141 g、分子量調節剤としてスチレン 15.0 ミリモルを 2,000 ml の反応容器に窒素下で仕込んだ。予めヘキサン溶液のオクタン酸 Ni を六フッ化アンチモ

- ン酸と -10°C でモル比1 : 1で反応させ、副生する沈殿した $\text{Ni}(\text{SbF}_6)_2$ を除去し、トルエン溶液で希釈したオクタン酸 Ni の六フッ化アンチモン酸変性体を Ni 原子として0.25ミリモル、トリエチルアルミニウム2.50ミリモル、三フッ化ホウ素エチルエーテラート0.75ミリモルを仕込み、重合を行った。 15°C で3時間重合を行い、メタノールで重合を停止した。単量体の重合体への転化率は85%であった。

重合体溶液に水 660ml、乳酸 47.5ミリモルを加えて、攪拌、混合して触媒成分と反応させ、重合体溶液と水を静止分離した。触媒成分の反応物を含む水相を除去した重合体溶液を3Lのイソプロピルアルコールに入れて重合体を凝固し、未反応単量体と残る触媒残さを除去した。凝固した重合体を乾燥し、重合体Aを得た。

- 10 重合体溶液中の未反応単量体のガスクロマトグラフィー分析から、重合体A中のトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー8-エンに由来する構造単位の割合は35モル%、であった。5-トリエトキシシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンに由来する構造単位の割合は2.0モル%であった。重合体Aのポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は142,000、重量平均分子量(M_w)は284,000で、 M_w/M_n は2.0であった。また、重合体Aのガラス転移温度は 390°C であった。

- 重合体A 10gを、メチルシクロヘキサン10mLと、トルエン40mLの混合溶媒に溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]およびトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ、重合体100部に対して0.6部、
20 亜リン酸トリブチルを重合体100部に対して、0.05部を添加した。

この重合体溶液を孔径 $10\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、異物を除去した後、 25°C でポリエステルフィルム上にキャストし、徐々に雰囲気温度を 80°C まで上げ、

溶媒を蒸発させその後剥離して、フィルム中の残留溶媒が10%で膜厚が100 μ mの未処理フィルムAを得た。

参考例2（未処理フィルムBの作製）

単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン 750ミリモル (70. 5
5 g)、endo含有量が95%のトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー-8-エン 450
ミリモル (60. 3 g)、5-トリエトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター
2-エン 50ミリモル (12. 8 g) を用いた以外は参考例1と同様の方法で重合
を行い重合体Bを得た。単量体の重合体への転化率は83%であった。

重合体溶液中の未反応単量体のガスクロマトグラフィー分析から、重合体B中のトリ
10 シクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー-8-エンに由来する構造単位の割合は33モル%、
であった。5-トリエトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン に由
来する構造単位の割合は3. 9モル%であった。重合体Bのポリスチレン換算の数平均
分子量 (Mn) は135, 000、重量平均分子量 (Mw) は271, 000で、Mw
/Mnは2. 0であった。また、重合体Bのガラス転移温度は389℃であった。

15 重合体B 10gを、p-キシレン50mLに溶解した以外は未処理フィルムAと同
様の方法でフィルム中の残留溶媒が12%で膜厚が110 μ mの未処理フィルムBを得
た。

参考例3（未処理フィルムCの作製）

300ミリリットルのガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で溶媒のトルエン80ミリリ
20 ットル、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}.
1^{7, 10}] ドデカー-3-エンを165ミリモル、5-トリエトキシシリル-ビシクロ [2.
2. 1] ヘプター-2-エン 5ミリモル、分子量調節剤の1-ヘキセンを42. 5ミリ

モル仕込み、さらに触媒成分としてトリエチルアルミニウムを0.119ミリモル、六塩化タングステンのメタノール変性物〔メタノール／タングステン＝3（モル／モル）〕を0.017ミリモルの順に加えた。80℃で2時間重合を行い、メタノールで重合を停止した。単量体の開環重合体への転化率は97%であった。重合反応溶液へ水660
5 ml および乳酸47.5ミリモルを加えて攪拌した後、静置分離した。触媒成分の反応物を含む水相を除去し、重合反応溶液を3リットルのイソプロパノールに加えて開環重合体を凝固することで未反応単量体を除去し、真空下、50℃で15時間乾燥し、開環重合体Cを得た。

開環重合体Cのベンゼン- d_6 中における270MHz ^1H -NMRスペクトルより、
10 8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕
ドデカ-3-エンに由来する構造単位の含有量は98モル%と定量された（メトキシカルボニル基に基づく3.2～3.6ppmの吸収と、二重結合に隣接する水素に基づく5.4～5.8ppmの吸収との比から算出した。）。5-トリエトキシシリル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタ-2-エンに由来する構造単位の割合は2.0モル%であった。

15 500ミリリットルのステンレス製耐圧反応器中へ、上記で得られた開環重合体C 15グラムをトルエン200グラムに溶解させた溶液と、カルボニルクロヒドリドトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム〔 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 〕をルテニウム原子換算で70ppm加え、水素圧10MPaで140℃、4時間、水素化反応を行った。得られた水素化された開環重合体の溶液を乳酸水溶液で脱触後、イソプロピ
20 ルアルコールにて凝固し、水素添加された開環重合体CHを得た。

^1H -NMR測定から求められた水素化率は99.7%であった。（水素化率はメトキシカルボニル基に基づく3.2～3.6ppmの吸収と、水素化されずに残った開環重

合体の二重結合に隣接する水素に基づく 5.4～5.8 ppm の吸収との相対比から算出した。) 5-トリエトキシシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンに由来する構造単位の割合は2.0モル%であった。また、開環重合体CHのポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)は19,000、重量平均分子量(Mw)は75,000、Mw/Mnは3.7であった。またそのガラス転位温度は168℃であった。

10 グラムの水素添加された開環重合体CHをトルエン35.5グラムに溶解し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]およびトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを重合体100部に対して、それぞれ0.5部を添加した。さらに亜リン酸トリブチルを重合体100部に対して、0.05部を添加した。この重合体溶液をキャストして、フィルム中の残留溶媒が13%で膜厚が100μmのフィルムCを作製した。

参考例4 (未処理フィルムDの作製)

単量体としてビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 750ミリモル(70.5 g)、endo含有量が95%のトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー-8-エン 500ミリモル(66.9 g)、を溶媒としてシクロヘキサン 562 g、塩化メチレン 141 g、分子量調節剤としてスチレン 15.0ミリモルを2,000mlの反応容器に窒素下で仕込んだ。予めヘキサン溶液のオクタン酸Niを六フッ化アンチモン酸と10℃でモル比1:1で反応させ、副生する沈殿したNi(SbF₆)₂を除去し、トルエン溶液で希釈したオクタン酸Niの六フッ化アンチモン酸変性体をNi原子として0.25ミリモル、トリエチルアルミニウム 2.50ミリモル、三フッ化ホウ素エチルエーテラート 0.75ミリモルを仕込み、重合を行った。15℃で3時間重合を行い、

メタノールで重合を停止した。単量体の重合体への転化率は85%であった。

重合体溶液に水 660ml、乳酸 47.5ミリモルを加えて、攪拌、混合して触媒成分と反応させ、重合体溶液と水を静止分離した。触媒成分の反応物を含む水相を除去した重合体溶液を3Lのイソプロピルアルコールに入れて重合体を凝固し、未反応単量体と残る触媒残さを除去した。凝固した重合体を乾燥し、重合体Dを得た。

重合体溶液中の未反応単量体のガスクロマトグラフィー分析から、重合体D中のトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エンに由来する構造単位の割合は37モル%、であった。重合体Dのポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)は153,000、重量平均分子量(Mw)は302,000で、Mw/Mnは2.0であった。また、重合体Dのガラス転移温度は398℃であった。

重合体D 10gを、メチルシクロヘキサン 10mLと、トルエン 40mLの混合溶媒に溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]およびトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ、重合体100部に対して0.6部を添加した。

この重合体溶液を孔径10μmのメンブランフィルターで濾過し、異物を除去した後、25℃でポリエステルフィルム上にキャストし、徐々に雰囲気温度を80℃まで上げ、溶媒を蒸発させその後剥離して、フィルム中の残留溶媒が11%で膜厚が100μmの未処理フィルムDを得た。

20 参考例5

(ポリマー合成)

2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシベンゾフェノン)と4,4-ジ

クロロベンゾフェノンと 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンから得られる 4-クロロベンゾイル末端のオリゴマー (数平均分子量 11, 200) から得られる共重合体 (数平均分子量 50, 000) をスルホン化し、スルホン酸当量 2.08 ミリ当量/g のスルホン化ポリマーを得た。

5 (キャスト〜一次乾燥)

このスルホン化ポリマーを、NMP とメタノールからなる混合溶媒 (重量比 1/1) に溶解して、該スルホン化ポリマーの 15% 溶液を調製し、これを PET フィルム上に流延し、150℃ のオーブンで 1 時間乾燥させることにより、厚さ 40 μm の未処理フィルム E を得た。このときのフィルム中の NMP 量は 14% であった。

10 参考例 6

参考例 5 と同様にして合成したスルホン化ポリマーを、γ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる混合溶媒 (重量比 6/4) に溶解して、該スルホン化ポリマーの 15 wt% 溶液を調製し、これを PET フィルム上に流延し、120℃ のオーブンで 1 時間乾燥させることにより厚さ 40 μm の未処理フィルム F を得た。

15 この時のフィルム中の γ-ブチロラクトン量は 8.7% であった。

実施例 1

ステンレス製密閉容器に縦 5cm、横 3cm の未処理フィルム A を入れ、容器内を窒素置換した。その後、150℃、大気圧の過熱水蒸気を用いて内温を 150℃ に保ち、15 分の乾燥と架橋反応を行った。この処理を行ったフィルム A-1 の評価結果を表 1 に示す。

20 実施例 2

実施例 1 にて、過熱水蒸気による処理時間を 60 分とする以外は、実施例 1 と同様の方法で処理フィルム A-2 を得た。フィルム A-2 の評価結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 にて、過熱水蒸気の温度を200℃とする以外は、実施例 1 と同様の方法でフィルム A-3 を得た。フィルム A-3 の評価結果を表 1 に示す。

実施例 4

- 5 実施例 1 にて、過熱水蒸気の温度を200℃とし、処理時間60分とする以外は、実施例 1 と同様の方法でフィルム A-4 を得た。フィルム A-4 の測定結果を表 1 に示す。

比較例 1

- ステンレス製の耐圧密閉容器に縦5cm、横3cmの未処理フィルム A を入れ、容器内を窒素置換した。その後、150℃、0.48MPaの飽和水蒸気を用いて内温を150℃に保ち、60分の
10 架橋反応を行った。この処理で得られたフィルムを後100℃で2時間真空乾燥し、処理されたフィルム A-5 を得た。フィルム A-5 の評価結果を表 1 に示す。

実施例 5

- ステンレス製密閉容器に縦5cm、横3cmの未処理フィルム B を入れ、容器内を窒素置換した。その後、200℃、大気圧の過熱水蒸気を用いて内温を200℃に保ち、60分の乾燥を
15 行った。この処理を行ったフィルム B-1 の評価結果を表 1 に示す。

比較例 2

順風乾燥器に縦5cm、横3cmの未処理フィルム B を入れ、乾燥空気にて200℃に保ち、60分の乾燥を行った。この処理で得られたフィルムを後100℃で2時間真空乾燥し、処理されたフィルム B-2 を得た。フィルム B-2 の評価結果を表 1 に示す。

20 実施例 6

ステンレス製密閉容器に縦5cm、横3cmの未処理フィルム C を入れ、容器内を窒素置換した。その後、150℃、大気圧の過熱水蒸気を用いて内温を150℃に保ち、60分の乾燥を

行った。この処理を行ったフィルムC-1の評価結果を表1に示す。

比較例3

順風乾燥器に縦5cm、横3cmの未処理フィルムCを入れ、乾燥空気にて150℃に保ち、60分の乾燥を行った。この処理で得られたフィルムを後100℃で2時間真空乾燥し、処理されたフィルムC-2を得た。フィルムC-2の評価結果を表1に示す。

実施例7

ステンレス製密閉容器に縦5cm、横3cmの未処理フィルムDを入れ、容器内を窒素置換した。その後、200℃、大気圧の過熱水蒸気を用いて内温を200℃に保ち、60分の乾燥を行った。この処理を行ったフィルムD-1の評価結果を表1に示す。

10 比較例4

順風乾燥器に縦5cm、横3cmの未処理フィルムDを入れ、乾燥空気にて200℃に一定に保ち、60分の乾燥を行った。この処理で得られたフィルムを後100℃で2時間真空乾燥し、処理されたフィルムD-2を得た。フィルムD-2の評価結果を表1に示す。

比較例5

15 比較例1において、未処理フィルムAの代わりに、未処理フィルムBを用いる以外、比較例1と同様にして行ない、処理されたフィルムB-3を得た。評価結果を表1に示す。

比較例1において、未処理フィルムAの代わりに、未処理フィルムDを用いる以外、比較例1と同様にして行ない、処理されたフィルムD-3を得た。評価結果を表1に示す。

20

表 1

	フィルム No	架橋雰囲気	圧力 (MPa)	温度 (°C)	時間 (分)	残溶媒 (%)	膨潤度 (%)	線膨張率 ppm/°C
	A	未処理				10	溶解	75
実施例 1	A-1	過熱水蒸気	0.1	150	15	0.9	350	53
実施例 2	A-2				60	0.5	220	52
実施例 3	A-3			200	15	0.7	210	53
実施例 4	A-4				60	0.4	180	50
比較例 1	A-5	飽和水蒸気	0.48	150	60	3.2	230	57
	B	未処理				12	溶解	78
実施例 5	B-1	過熱水蒸気	0.1	200	60	0.3	210	49
比較例 2	B-2	乾燥空気	0.1	200	60	3.4	溶解	65
比較例 5	B-3	飽和水蒸気	0.48	150	60	3.2	220	56
	C	未処理				13	溶解	75
実施例 6	C-1	過熱水蒸気	0.1	150	60	0.7	230	55
比較例 3	C-2	乾燥空気	0.1	150	60	4.5	溶解	72
	D	未処理				11	溶解	65
実施例 7	D-1	過熱水蒸気	0.1	150	60	0.7	溶解	54
比較例 4	D-2	乾燥空気	0.1	150	60	5.1	溶解	58
比較例 6	D-3	飽和水蒸気	0.48	150	60	2.5	溶解	56

実施例 1～6 より明らかなように、本発明の方法で処理された加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系重合体を含むフィルムは、乾燥空気を使用した通常の乾燥方法により処理されたフィルムに比べて（比較例 2 および 3）残留溶媒量が少なく線膨張係数が小さいばかりでなく、架橋されているために、通常溶解する溶媒に対しても膨潤するだけで溶解せず、耐薬品性が向上している。なお、比較例 1 の飽和水蒸気による処理でも、架橋が形成されて耐薬品性は向上しているが、本発明の処理により得られたフィルムに比べて残留溶媒量が多い。

10 一方、実施例 7 においては、加水分解性シリル基を有さない環状オレフィン系重合体を用いたフィルムであるため、本発明の処理を実施しても架橋が形成されず耐薬品性の

向上は認められなかったが、残留溶媒の低減効果が顕著であることは比較例4および6との対比で明らかである。

実施例8

- 参考例5で得られた一次乾燥後の未処理フィルムEを内容量90Lの真空乾燥機に入れ、
- 5 120℃の過熱水蒸気を10NL/minの流量で供給し乾燥を行った。なお、乾燥機の真空用ラインは大気に開放されており、内部の圧力は大気圧 (0.1MPa) であった。この処理を30分から120分間行ったサンプルA-1についての評価結果を表2に示す。また、比較例として、一次乾燥までを同じ処理で行い、過熱水蒸気乾燥の雰囲気のみ空気に変えた乾燥を行ったサンプルA-2の結果についても表中に示す。なお、過熱水蒸気処理によって得られた
- 10 フィルムの品質は良好で、表面検査による欠陥などなく、機能、機械的強度などを損なうこともなかった。

表2

フィルム中の残溶媒量 (単位: %)

サンプルNo	乾燥雰囲気	乾燥時間 (分)			
		0	30	60	120
A-1	過熱水蒸気	18.2	8.04	5.99	3.87
A-2	乾燥空気	18.2	18.2	18.2	18.2

15 実施例9

参考例6で得られた未処理フィルムFを内容量90Lの真空乾燥機に入れ、110℃の過熱水蒸気と空気の混合ガスを10NL/minの流量で供給し乾燥を行った。空気は凝縮を防ぐために混合しており、過熱水蒸気と空気の体積比は7:3とした。乾燥機の真空用ラインは大気に開放されており、内部の圧力は大気圧 (0.1MPa) であった。この処理を分15分か

- ら60分間行ったサンプルB-1についての評価結果を表3に示す。また、比較例として、一次乾燥までを同じ処理で行い、過熱水蒸気と空気の混合比のみを3:7に変えて乾燥を行ったサンプルA-2の結果についても表中に示す。なお、過熱水蒸気処理によって得られたフィルムの品質は良好で、表面検査による欠陥などなく、機能、機械的強度などを損なうこともなかった。

表3

フィルム中の残溶媒量 (単位: %)

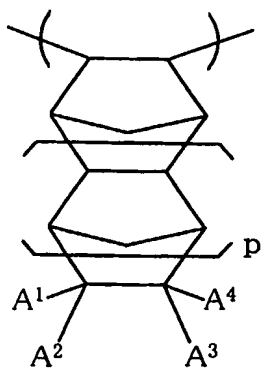
サンプ ル No.	乾燥雰囲気 [体積比]	乾燥時間 (分)			
		0	30	60	120
B-1	過熱水蒸気/乾燥空気=7/3	8.7	0.1	0.0	0.0
B-2	過熱水蒸気/乾燥空気=3/7	8.7	1.2	0.6	0.5

産業上の利用可能性

- 10 本発明の方法により、短時間、低圧下で架橋度の高い、残留溶媒の少ない必要に応じ
て架橋された有機ポリマーを含むフィルムまたはシートが得られる。これらフィルムま
たはシートは、線膨張率が小さく、耐溶剤性および寸法安定性に優れるので、これらフ
ィルムまたはシートは、TFT型LCD、STN型LCD、PDPなどの表示デバイス
用基板、導光板、保護フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、
15 MD、DVDなどの光学記録基板などの光学材料用途や電子・電気部品、燃料電池など
に有用である。

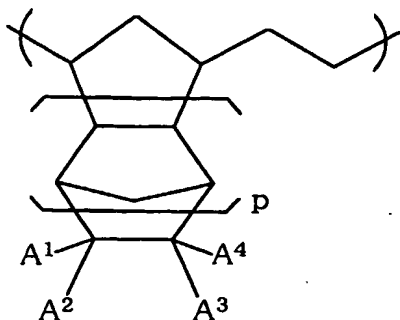
請求の範囲

1. 有機ポリマーを含むフィルムまたはシートを、過熱水蒸気を含むガスに接触させることを特徴とするフィルムまたはシートの処理方法。
- 5 2. 有機ポリマーが、環状オレフィン系重合体である請求の範囲第1項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。
3. 環状オレフィン系重合体として、下記式(1-1)で表される構造単位(a)、または、下記式(1-2)で表される構造単位(b)を含む環状オレフィン系重合体を用いる請求の範囲第2項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。



10

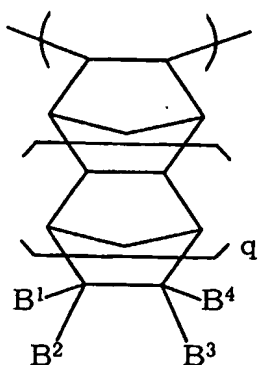
. 式(1-1)



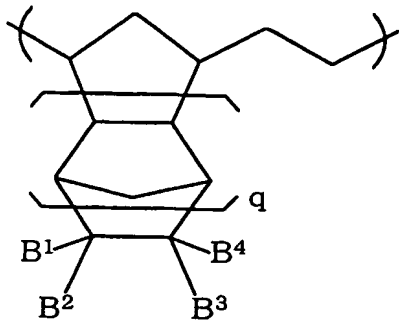
. 式 (1-2)

- [式 (1-1) および (1-2) 中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または炭素数 4~15 のシクロアルキル基である。また、
- 5 $A^1 \sim A^4$ には、 A^1 と A^2 、 A^1 と A^3 または A^2 と A^4 から形成されるアルキレン基、カルボイミド基、エステル基も含まれる。p は 0~2 の整数を示す。]

4. 環状オレフィン系重合体として、請求の範囲第 3 項に記載の構造単位 (a) と下記式 (2-1) で表される構造単位 (c) とを含む、または請求の範囲第 3 項に記載の構造単位 (b) と下記式 (2-2) で表される構造単位 (d) とを含む環状オレフィン系重合体を用いる請求の範囲第 2 項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。
- 10



. 式 (2-1)



. 式 (2-2)

[式 (2-1) および (2-2) 中、 $B^1 \sim B^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ
 5 シル基、アルコキシカルボニル基、炭素数 4～15 のシクロアルキル基または加水分解性
 $B^1 \sim B^4$ の少なくとも一つは加水分解性シリル基である。また、 $B^1 \sim B^4$ には、 B^1 と B^3 または B^2 と B^4 から形成されるアルキレン基も含まれる。 q は 0～2 の整数を示す。]

5. 処理温度において酸を発生させる化合物を併用する請求の範囲第 4 項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

10 6. 有機ポリマーが芳香族系重合体である請求の範囲第 1 項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

7. 芳香族系重合体がスルホン酸基を有する請求の範囲第 6 項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

8. 過熱水蒸気を含むガスの温度が 100～300℃、圧力が 0.001～0.5M

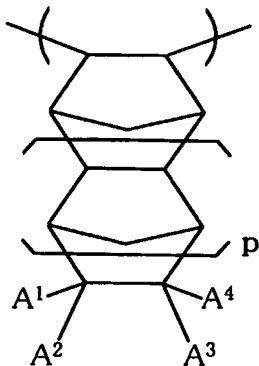
15 Pa である請求の範囲第 1 項～第 7 項いずれか 1 項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

補正書の請求の範囲

[2004年5月13日(13.05.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲

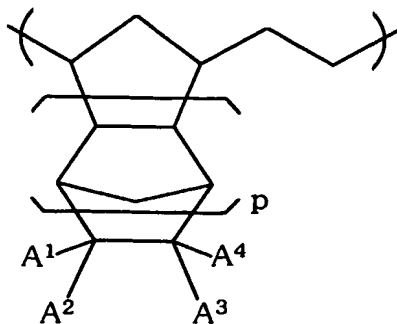
1、3、4及び8は補正された；出願当初の請求の範囲2、6及び7は
取り下げられた。他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

1. (補正後) 環状オレフィン系重合体またはスルホン酸基を有する芳香族系重合体を含むフィルムまたはシートを、過熱水蒸気を含むガスに接触させることを特徴とする
- 5 フィルムまたはシートの処理方法。
2. (削除)
3. (補正後) 環状オレフィン系重合体として、下記式(1-1)で表される構造単位(a)、または、下記式(1-2)で表される構造単位(b)を含む環状オレフィン系重合体を用いる請求の範囲第1項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。



10

．．．．．式(1-1)

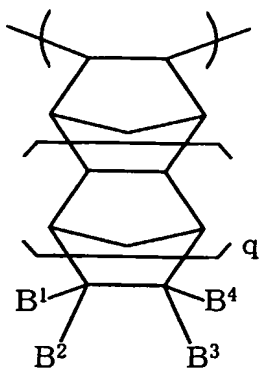


．．．．．式(1-2)

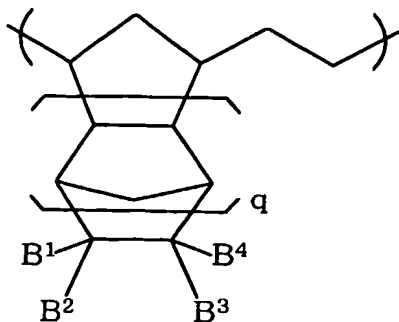
補正された用紙(条約第19条)

[式(1-1)および(1-2)中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または炭素数4~15のシクロアルキル基である。また、 $A^1 \sim A^4$ には、 A^1 と A^2 、 A^1 と A^3 または A^2 と A^4 から形成されるアルキレン基、カルボイミド基、エステル基も含まれる。 p は0~2の整数を示す。]

4. (補正後) 環状オレフィン系重合体として、請求の範囲第3項に記載の構造単位(a)と下記式(2-1)で表される構造単位(c)とを含む、または請求の範囲第3項に記載の構造単位(b)と下記式(2-2)で表される構造単位(d)とを含む環状オレフィン系重合体を用いる請求の範囲第1項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。



• • • • • 式(2-1)



・ ・ ・ ・ ・ 式 (2-2)

[式 (2-1) および (2-2) 中、 $B^1 \sim B^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ
 5 シリル基、アルコキシカルボニル基、炭素数 4 ～ 15 のシクロアルキル基または加水分解性
 $B^1 \sim B^4$ の少なくとも一つは加水分解性シリル基である。また、 $B^1 \sim B^4$ には、 B^1 と B^3 または B^2 と B^4 から形成されるアルキレン基も含まれる。 q は 0 ～ 2 の整数を示す。]

5. 処理温度において酸を発生させる化合物を併用する請求の範囲第 4 項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

10 6. (削除)

7. (削除)

8. (補正後) 過熱水蒸気を含むガスの温度が 100 ～ 300℃、圧力が 0.001 ～ 0.5 MPa である請求の範囲第 1 項、第 3 項、第 4 項、および第 5 項いずれか 1 項
 に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、有機ポリマーの範囲を、環状オレフィン系重合体またはスルホン酸基を有する芳香族系重合体に限定する補正を行うことにより、本
5 発明の適用範囲をより明確にした。

請求の範囲第1項を上記のように補正したことにより、第2項、第6項および第7項の記載事項を包含させたので、第2項、第6項および第7項を削除した。

10

請求の範囲第3項、第4項および第8項は、上述の補正または削除により従属する請求項が変わったのでその部分を補正した。

引用例1 (EP 1195397) には、特定の環状オレフィン系重合体を含む組成物を50℃以上の熱水または蒸気に触れさせることにより架橋材料を製造する方法および、特定の環状オレフィン系重合体を含む組成物を50℃以上の熱水または水蒸気に触れさせることによりフィルム、シートまたはコーティングを製造する方法が記載されている。これに対し、本願では、残留溶媒が少なく、必要に応じて架橋された環状オレフィン系重合体またはスルホン酸基
15 を有する芳香族系重合体のフィルムまたはシートを得るための、フィルムまたはシートを過熱水蒸気を含むガスに接触させることを特徴とする処理方法である。引用例1では、残留溶媒を少なくすること、そのために過熱水蒸気を含むガスに接触させることについては何等開示されていない。

25 20 引用例2 (JP 6-273888 A1) では、ハロゲン化銀写真感光材料の支持体としてのポリエステルフィルムの巻きぐせを付きにくくするための熱

処理法の一つとして過熱水蒸気による処理が開示されている。本願においては、前記のように請求項1の補正を行ったことにより、引用例2記載の技術とは、効果、対象物ともに異なるものとなっている。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1195397 A1 (JSR CORP.), 10 April, 2002 (10.04.02), Page 15, line 55; page 27, line 47 to page 28, line 51; page 29, line 43 & JP 2003-48918 A Column 1, line 2 to column 2, line 8; column 2, lines 6 to 22; column 3, lines 2 to 6; column 17, lines 29 to 37 & US 2002/42461 A1	1-5, 8 6, 7
X A	JP 6-273888 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 September, 1994 (30.09.94), Column 1, lines 2 to 18 (Family: none)	1, 6, 8 2-5, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 March, 2004 (12.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/002211

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08J 7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08J 7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 1195397 A1 (JSR CORPORATION) 2002. 04. 10、第15頁第55行、第27頁第47行-第 28頁第51行、第29頁第43行 & JP 2003-48918 A、第1欄第2行-第2欄第8 行、第2欄第22-6行第3欄第2-6行、第17欄第29-37 行& US 2002/42461 A1	1-5、8 6、7
X A	JP 6-273888 A (富士写真フイルム株式会社) 1994. 09. 30、第1欄第2-18行 (ファミリーなし)	1、6、8 2-5、7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 03. 2004

国際調査報告の発送日

30. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456